

②公表特許公報(A)

平5-505845

③公表 平成5年(1993)8月26日

④Int.Cl.
C 09 D
5/00
123/28
163/08

識別記号
PPF
PFA
PMU

府内整理番号
6904-4J
7107-4J
8319-4J

審査請求 未請求
予審査請求 有

部門(区分) 3 (3)

(全8頁)

⑤発明の名称 コーティング組成物

⑥特 願 平3-506950
⑦出 願 平3(1991)3月26日

⑧翻訳文提出日 平4(1992)9月25日
⑨国際出願 PCT/GB91/00454
⑩国際公開番号 WO91/14747
⑪国際公開日 平3(1991)10月3日

優先権主張 ⑫1990年3月27日⑬イギリス(GB)⑭9006840.4

⑮発明者 ブルックス, ロドニー ラルフ イギリス国, タイン アンド ウエア エヌイー16 5ワイユー,
ゲイトシェード, ウィックハム, フエルサイド パーク, オークハ
ム アベニュー 3

⑯出願人 コートールズ コーティングス イギリス国, ロンドン ダブリュ1エー 2ビービー, ジョージ
(ホールディングス) リミ ストリート 50
テイド

⑰代理人 弁理士 青木 朗 外3名

⑱指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S
(広域特許), F I, F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広
域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 密度加硫性シリコーンゴムコーティングの接着を促進するための基材へ塗布するプライマー組成物であって、

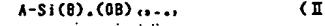
(A)(I)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なっていてもよく、1~12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R¹は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R²は水素又は1級アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

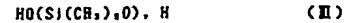
(II)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド環換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なっていてもよく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてyは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2~60である)

のα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、

(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 密度加硫性シリコーンゴム

を含むプライマー組成物。

2. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

3. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

4. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

5. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

6. 硅素結合加水分解性基をケトイミノキシ、アシルオキシ又はアミン基であることを特徴とする、請求項5記載のプライマー組成物。

7. 塩素化ポリオレフィン(B)が17~40重量%の塩素含量を有することを特徴とする、請求項1~6のいずれか記載のプライマー組成物。

8. 塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の量の他の塩素化炭化水素樹脂を含むことを特徴とする、請求項1~7のいずれか記載のプライマー組成物。

9. アミノシラン材料(A)が組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂を基準として1~20重

特表平5-505845 (2)

量%で用いられることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

10. 組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化水素化合物に対する重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の重量比が1:1～50:1であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

11. 色料が組成物中に分散されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか記載のプライマー組成物。

12. (A)(I)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なっていてもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R'は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は2～8個の炭素原子を有する二価環状族エーテル基であり、R''は水素又は1級アミン基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

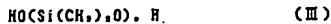
(II) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なっていてもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2～60である)

のα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、及び

(B) 塩素化ポリオレフィン、も

(C) 重過硬化性ポリジオルガノシロキサン

と混合する、プライマー組成物の製造法。

13. 非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させ、そしてアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)を混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、ポリジオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と接触する前にを行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

14. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の一部を形成する硅素結合加水分解性基を含む材料もしくは硬化剤と接触する前にを行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

15. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンと共に重過硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)を形成する硬化剤と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は前記硬化剤と接触する前にを行うことを特

明細書

コーティング組成物

発明の分野

本発明は、重過硬化性(RTV)シリコーンゴムコーティングの接着を促進するため基材に用いるプライマー組成物に関する。

RTVシリコーンゴムコーティングは、艦及び甲板動物のような水生生物の付着を防ぐため、水中表面、例えば船体、発電所の冷却水取入口及び排出口、緊急設備、並びに石油産出プラットホームの水中及び飛沫領域に塗布される。

発明の背景

シリコーンゴム防汚コーティングは、例えばGB-A-1307001、GB-A-1470465、GB-A-1581727、GB-A-2141436、EP-A-16185及びUS-A-3702778に記載されている。RTVシリコーンゴムコーティングは、例えば船の上部構造及び上甲板上の水の付着を防ぐコーティングとしても提案された。

そのようなRTVシリコーンゴムコーティングの使用における問題は、それを基材によく付着させることが困難であることがある。この問題は、布製裏地のクラッドとしてRTVシリコーンゴムを塗布することを提案しているBP-A-16185に記載されている。

重過硬化性シリコーンゴム防汚に対し種々のプライマー組成物が提案された。US-A-3702778は架橋性シリコーンペーストを提案している。EP-A-89068は不飽和炭化水素基を含むシランとエポキシシランの混合物を提案している。JP-A-53-137231、JP-A-53-137233及びJP-A-53-137234は、ポリウレタン、天然ゴム、クロロブレンもしくはネオブレンゴム又はブチラール/シリコーンゴムのようなエラス

トマー材料を組合しており、EP-A-323806 及びEP-A-329375 はアミノシランを含むシリコーン樹脂を組合している。

US-A-4070421は、ポリオレフィン表面上のコーティングの粒度を改良するためのプライマーとして塗装化ポリエチレンの使用を記載している。

発明の総説

RTVシリコーンゴムコーティングの粒度を低減するため基材に用いる本発明に係るプライマー組成物は、

(A)(I)下式



(上式中、 R^1 は同一でも相違なっていてもよく、1~12個の炭素原子を有し、所置によりエーテル結合を含む一酰化水素基であり、 R^2 は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~6個の炭素原子を有する二酰基族エーテル基であり、 R^3 は水素又は1級アミン基を有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、そして x は2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(II) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、 A は4~12個の炭素原子を有するエポキシド置換一酰化水素基であり、 B は同一でも相違なっていてもよく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして y は0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式



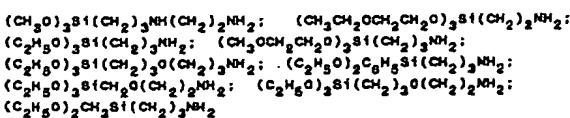
(上式中、 γ は2~60である)

の α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料。

- (B) 塗装化ポリオレフィン、及び
- (C) 直接化性ポリジオルガノシロキサン

詳細な説明

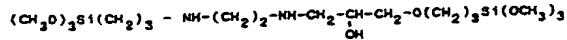
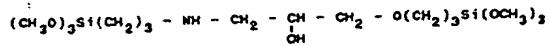
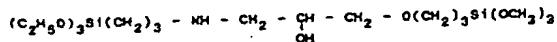
式(I)の1級アミン官能性シランにおいて、 R^1 は好ましくはアルキル、例えばメチル、エチル、ヘキシルもしくはオクチル、アリール、例えばフェニル又はアルアルキル、又はベンジルである。アルキレン基 R^2 は好ましくは $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$ もしくはメチル置換トリメチレンであるか又は $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$ もしくは $-CH_2-O-(CH_2)_x-$ である。 R^3 は好ましくは水素又は $-CH_2CH_2NH_2$ である。最も近いヘテロ原子から少なくとも2個の炭素原子により R 及び R^3 においてエーテル置換原子を分離することが好ましい。式(I)の1級アミン官能性シランの例は



である。所置により、2種以上の1級アミン官能性シラン(I)の混合物を用いてもよい。

1級アミン官能性シラン(I)は好ましくはそれ自体プライマー組成物に用いられる。しかし、全てまたは一部を1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物にかえててもよい。エポキシ官能性シラン(II)の基 A は好ましくはグリシドオキシ置換アルキル基、例えば3-グリシドオキシプロピルである。

エポキシ官能性シラン(II)は例えば3-0グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルジエトキシメトキシシラン、2-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルドリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。好ましい1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物は



である。

アミノシラン(I)及びエポキシシラン(II)は、20~80°Cにおいて、好ましくは(II)のエポキシド基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)の1級アミン基を用いて反応される。

また、1級アミン官能性シラン(I)の全て又は一部を1級アミン官能性シラン(I)と α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(III)の反応生成物にかえててもよい。(I)及び(III)は(III)のシラノール基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)のアルコキシ基を用いて反応される。

塗装化ポリオレフィン(B)は好ましくは5,000~50,000の分子量及び15~75%、最も好ましくは17~40%の塗装合量を有する。塗装化ポリオレフィンは市販入手可観である。これはペルオキシドの存在下でポリオレフィンを過酸化することにより製造され

る。塗装化反応は好ましくはポリオレフィン出発材料用の溶媒中で行われる。ポリオレフィンは好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリ(α -オレフィン)である。ポリオレフィンは高もしくは低密度、非品質もしくは品質であってよい。これは2種以上のオレフィン、好ましくは α -オレフィンのコポリマーであってよい。好適な塗装化ポリオレフィンは、例えばUS-A-3561985及びUS-A-4070421に記載されている。

塗装化ポリオレフィン(B)は他の塗装化炭化水素樹脂、例えば塗装化ポリテルペン樹脂又は塗装化ポリスチレンと共に用いてよい。ポリスチレンは好ましくは低分子量(5,000左右)である。そのような塗装化炭化水素樹脂は好ましくは塗装化ポリオレフィンと同様の塗装化基を有する。塗装化炭化水素樹脂は例えば塗装化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の量で用いられる。

アミノシラン材料(A)は塗装塗装化材料(塗装化ポリオレフィン(B)プラス他の塗装化炭化水素樹脂)を基準として0.1~50重量%、最も好ましくは1~20重量%で用いられる。

直接化性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは25°Cにおいて700~1,000,000Paの粘度を有するポリジオルガノシロキサンである。これは好ましくは直錠結合ヒドロキシル基、又は α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン、又は直錠結合加水分解性基を含む。より好ましくは、これは式 R^4SiO_x (式中、 R^4 は同一でも相違なっていてもよく、1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を有す)のジオルガノシロキシユニットを繰り返すことにより形成される。基 R^4 の少なくとも50%がメチル基であることが好ましい。ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンは、式 R^4SiO_x のモノオルガノシロキシ基及び/又は式 SiO_x のシロキシ基を

特表平5-505845 (4)

ジオルガノシロキシ基 R^4SiO の数に対し2%の最大比で含んでよい。ジ及びモノオルガノシロキシユニット内の R^4 で表される炭化水素基は好適には、アルキル基、例えばメチル、エチル、カーボロビル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシルもしくはn-オクチル、4~8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルもしくはメチルシクロヘキシル、2~4個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリルもしくはブテン-2-イル、及び8~8個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル、トリルもしくはキシリルより選ばれる。

R^4SiO で表される基の好ましい例として、以下の式が示される。



好適な α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの1つの例は、商標48V 3500としてRhône Poulençより販売されているものである。

α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、例えばFR-A-134005、FR-A-1198749及びFR-A-1226745に記載された公知の方法により容易に製造される。ポリジオルガノシロキサンは好ましくは、例えばUS-A-4356116に記載の脱酰法により、使用前に揮発性副生成物より分離される。

好ましい α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ の連続基からなり、又は例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ユニットの形状でフェニル基として基 R^4 を10モル%以下、例えば2~10モル%含む。

α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、通常硬化剤、例えば分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性基を含む化

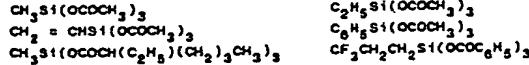


アシルオキシ硬化剤は、例えば下式



(上式中、 R^4 は上記基 R^4 と同じ規定であり、 R' は、例えば8個以下の炭素原子を有し、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、そして a は0又は1である)

を有する。基 R^4 は例えばメチル、エチル、n-ブチル、カーボロビルもしくはn-ヘキシルのようなアルキル、シクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなシクロアルキル、又はフェニル、トリルもしくはキシリルのようなアリールである。アシルオキシシラン硬化剤の例は



である。

アシルオキシシラン硬化剤は、例えば α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを基準として2~20重量%で用いられる。

アルコキシシラン硬化剤は、例えばテトラエチルオルトリシリケートのようなテトラアルキルオルトリシリケート(テトラアルコキシシラン)、又はメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランもしくはメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランである。テトラエチルオルトリシリケートのようなアルコキシシラン硬化剤は水硬化性ポリジオルガノシロキサンへの使用特に好ましい。

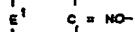
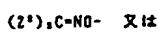
海表面をコーティングする際は通常大気水分が存在するため、直撃硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は水硬化性であってよい。

合物と共に用いられる。好適な硬化剤の例は、ケトイミノオキシラン、アシルオキシシラン及びアルコキシシラン、テトラアルキルチタネート及びアルミニウムアルコラートである。

ケトイミノキシラン硬化剤は好ましくは分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性ケトイミノキシ基を含む。そのような硬化剤は好ましくは α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの100部あたり1~10重量部で用いられる。ケトイミノキシラン硬化剤は下式



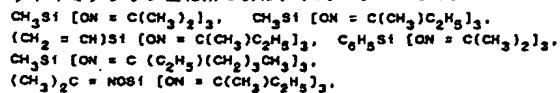
(上式中、 Y^1 は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、ハロゲンもしくはシアノで置換していてもよく、 Z^1 は下式



の加水分解性基を表し、ここで基 Z^1 は同一でも相異なっていてもよく、 $C_1 \sim C_n$ 炭化水素基を表し、 E^1 は $C_1 \sim C_n$ アルキレン基を表し、基 Z^1 は同一でも相異なっていてもよく、そして i は0又は1を表す)を有する。

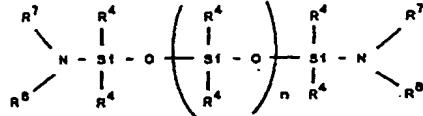
基 Y^1 の例はジオルガノシロキシユニットの基 R^4 の例として示したものである。

ケトイミノシラン硬化剤の例は、下式のものである。



水硬化性ポリジオルガノシロキサンは、例えば加水分解性末端基を有する。硅素結合加水分解性基を含むポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは、 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性基を含む化合物と化合することにより形成される。このタイプの好適な化合物の例は、硬化剤として上記したケトイミノキシラン及びアシルオキシシラン、例えばメチルトリニアセトキシシランであり、これは硅素結合加水分解性ケトイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを形成する。 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの硅素結合ヒドロキシ基と前記化合物の硅素結合加水分解性基の間の反応は通常、ポリジオルガノシロキサン(C)が硅素結合ヒドロキシ基を少なくとも一部末端に有するようにこれらの材料を混和し行われる。

硅素結合加水分解性基を末端に有する他のポリジオルガノシロキサン(C)はアミン末端ポリジオルガノシロキサン、例えば下式



(上式中、 R^4 は前記規定と同じであり、nはポリジオルガノシロキサンが25°Cにおいて700~1,000,000mPasの粘度を有するような整数であり、 R^7 及び R^8 は各々水素又は1~10個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表す)

の α 、 ω -ジアミノポリジオルガノシロキサンである。最も好ましくは、 R^7 は水素を表し、 R^8 は2~6個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチルもし

特表平5-505845 (5)

くはsec-ブチル(ブチ-2-イル)を有す。アミン系のポリジオルガノシロキサンの例は商品Silgan 500及びSilgan 501Jとして販売されている。

直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは塩化物(塩化ポリオレフィン(B) プラス他の塩化水素ガス用)の直呂部あたり0.1~100直呂部、より好ましくは1~50直呂部で用いられる。

プライマー組成物はポリジオルガノシロキサンの直呂吸収用のはなしを含んでいてよい。はなしの例はカルボン酸の直呂及び有機金属化合物である。直呂は亜、鉄、ニッケル、コバルト、銅、クロム、亜鉛もしくはマンガンの直呂、例えばオクタン直呂等であってよい。好ましい有機金属化合物はジブチルジラウレートもしくはジブチルアセテートのようなジオルガノ直呂カルボキシレートである。US-A-4525565に記載されているように、少なくとも1つの-Ti-O-Si-もしくは-Ti-O-C-結合を含む有機チタン酸母体、例えばアルカノールアミンチタート、及び有機ジルコニウム酸母体をはなしとして用いてよい。

プライマー組成物は好ましくは有機化合物を含み、これは例えばn-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、メチルベンゼン、クメン、テトラヒドロナフタレン、ペルクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンもしくはオルトジクロロベンゼンのような所産によりハロゲン化された直呂族、環式直呂族もしくは芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサンもしくはイソホロモンのような環防歟もしくは環式直呂族ケトン、エチレンクリコールもしくはプロピレングリコールのジアルキルエーテルのようなエーテル、又はエ

テルアセテート、ブチルアセテートもしくはエトキシエチルアセテートのようなエステルである。化合物は好ましくは存在する他の塩化水素ガス用化合物を含む直呂吸収性ポリオレフィン(C)用の化合物である。直呂吸収性ポリオレフィンプラス他の塩化水素ガス用に対する化合物の直呂比は、好ましくは1:3~20:1、より好ましくは2:3~10:1である。直呂吸収性ポリジオルガノシロキサンに対する化合物の直呂比は直呂1:50~20:1、好ましくは1:10~3:1である。

プライマー組成物はアミノシラン材料(A)及び直呂吸収性ポリオレフィン(B)を直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより形成される。直呂吸収性ポリオレフィン(B)及び存在する他の直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)はアミノシラン材料(A)及びポリジオルガノシロキサン(C)と混合する前に直呂化合物が溶解される。

プライマー組成物は、回転、直呂充填剤、テキソトローブ剤、安定剤、界面活性剤、抗酸化剤及び可塑剤より選ばれる添加剤も含んでよい。透明なRTVシリコーンゴムの防歒口によりコートされるようプライマー組成物に白色顔料を含ませることが好ましい。顔料を盛入する場合、直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)の圧力吸収から回転中に存在する水分を防ぐため注意する必要がある。最も簡単な方法は、用いられる回転が完全に乾燥していることを確認することである。又は、回転を、回転中に存在する水分と直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)との反応を抑制する化合物、好ましくはポリジオルガノシロキサンに化合物してよい。回転は、例えば顔料が直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)(硬化剤を含む)と接触する前にそして好ましくは回転がアミノシラン材料(A)と接触する前にメチルを表面に有するポリジメチルシロキサ

ンオイルのような非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに分散させてよい。他の方法において、回転がアミノシラン材料(A)又は直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)の一端を構成する硬化剤もしくは硅藻結合加水分解性基を含む材料と接触する前に液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンに回転を分散させてよい。この他の方法を用いる場合、分散固体として用いられる液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンは直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)と同時に硬化する。これを熱に加えられる硬化剤と共に直呂吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)として用いてよい。しかし、直呂回転用の分散固体として用いられる液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンはポリジオルガノシロキサン(C)の一端のみを形成することが好ましく、例えば熱に加えられる加水分解性基を直呂に有する水吸収性ポリジオルガノシロキサン(C)と共に用いてよい。

プライマー組成物は、直呂回転母材、例えばネオブレンゴム、直呂吸収性ゴム、ブロックコポリマーゴム、例えばポリスチレン/ポリブタジエンもしくはポリスチレン/ポリ(エチレン-ブタジエン)ゴム、ポリウレタン(エラストマー及び直呂可塑性直呂の直呂を含む)、エポキシコーティング、ビニル直呂、又は直呂吸収性ビニルポリマーもしくはアルキド直呂への接合の促進に特に有効である。これらの直呂は例えばネオブレン及び同様のゴムの場合クラッドの形状であり、又は予め直呂したコーティング、又はシリコーンゴム防歒ペイントにより包まれる直呂止めコーティング、又はオーバーコートされる古い防歒コーティングであってよい。このプライマー組成物はまた、アルミニウムもしくはステールのような直呂母材への接合も促進する。

プライマー組成物は公知のコーティング法により基材に塗布してよい。通常、スプレー、ブラシ又はローラーにより塗布される。

プライマー組成物上に塗布されるRTVシリコーンゴム防歒コーティングは、例えば上記のような、ルージヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとするものであってよく、上記のものよりも選ばれる硬化剤及び所産により上記のものより選ばれるはなしと共に用いてよい。また、RTVシリコーンゴム上記のような硅藻結合加水分解性基、又はシリコーン結合ケトイミノキシもしくはアシルオキシ基を直呂に有するポリジオルガノシロキサンであってよい。プライマー組成物中の直呂吸収性ジオルガノポリシロキサン(C)中の硬化剤もしくは硅藻結合加水分解性基及びRTVシリコーンゴムコーティング中の硬化剤もしくは硅藻結合加水分解性基が同じであることが好ましい。RTVシリコーンゴムコーティングは好ましくは、例えば式-Q_nSi-O-(SiQ_n-O)-SiQ_n(式中、各直呂Qは1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を有し、Qはシリコーンオイルが20~5000Pasの粘度を有するような直呂である)の非反応性シリコーンオイルを含む。直呂Qの少なくとも10%は直呂メチル基であり、直呂Qの少なくとも2%は好ましくはフェニル基である。最も好ましくは、-SiQ_n-O-ユニットの少なくとも25%はメチルフェニルシロキサンユニットである。最も好ましくは、非反応性シリコーンオイルはメチル直呂ポリ(メチルフェニルシロキサン)である。オイルは好ましくは20~10000Pasの粘度を有し、RTVシリコーンゴムを直呂として好ましくは1~50直呂%、最も好ましくは2~20直呂%で用いられる。好ましい非反応性シリコーンオイルの例は、商品Rhodorsil Huile 550として販売されているものである。この非反応性シリコーンオイルは水中の汚染に対する組成物の耐性を改良する。

非反応性シリコーンオイルに加え、又はこれに加えて、RTVシ

リコーンゴム組成物は非反応性液体有口炭化水素、例えばホワイトオイル、低分子量ポリブテンもしくは石油又は液体パラフィン／石油混合物のような油性は油を含んでよい。そのような非反応性液体有口炭化水素は好ましくはプライマー組成物に存在しない。

プライマー組成物は必須の成分（A）、（B）及び（C）のいずれかが存在しないで形成されるよりも大半の組合に芯材へのRTVシリコーンゴムの接着を改良する。アミノシラン材料（A）及び炭化ポリオレフィン（B）はRTVシリコーンゴムへの及び有口樹脂芯材へのプライマーの効力な接着を改善する。しかし、アミノシラン材料（A）、炭化ポリオレフィン（B）及び芯部を含む組成物を多くの有口樹脂芯材に分布した場合に芯材により既早く吸収され、すぐに分布しない限り、その段階でされるRTVシリコーンゴムコーティングの接着が弱くなることを観察した。直口炭化ポリジオルガノシロキサン（C）はプライマー組成物が芯材に吸収される傾向を抑え、より長い期間、例えば以降4以上、RTVシリコーンゴム組成物が良好な接着を形成されることを可能にする。

本発明によるプライマー組成物は、炭化ポリオレフィンを含まない組成物よりも、多くの芯材、例えばネオブレン、クロロブレンもしくは炭化水素ゴムへの強い接着を有する。直口炭化ポリジオルガノシロキサンとアミノシラン材料の適切な組合せが良好な接着を与えるエボキシ樹脂のようなものを含むすべての芯材に、炭化ポリオレフィンは耐水性に対する耐性を改良し、海水中で18ヶ月以上耐久性でさえ芯材へのプライマー組成物の及びプライマー組成物へのRTVシリコーンゴムトップコートの良好な接着を得たれる。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。ここで単位及びパーセントは直口基準である。

例1

オイル及び10.6部のメチルイソアミルケトン溶媒中に分散することにより分散させた。得られる口料分散体をケトイミノキシ基を末端に有する36.4部の直口炭化ポリジメチルシロキサン、8.3部の例1に記載の直口炭化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液及び8.2部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエボキシ樹脂、ネオブレンゴム及びウレタンゴム芯材に分布した。これらのサンプルを1.6～4.8時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を海水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防護コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に16ヶ月浸漬後も強いままであった。

例2

28.1部の口料及び充填剤（パライト、二段化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック炭化法）を0.5部の風回助剤を含む11.5部の液体ヒドロキシル基のポリジメチルシロキサン及び11.4部のメチルイソアミルケトン中に分散することにより分散させた。得られる口料分散体を7.6部の例1に記載の直口炭化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液、30.8部のケトイミノキシ基を末端に有する直口炭化ポリジメチルシロキサン、0.03部のジブチル亜クラウレート及び10.0部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエボキシ樹脂、アルミニウム、ウレタンゴム、ネオブレンゴム、ポリスチレン／ポリブタジエンプロックコポリマーゴム及びポリスチレン／ポリ（エチレン－ブチレン）プロックコポリマーゴムの芯材に分布した。芯材は例1に記載のよ

直口炭化ポリエチレン（直口合量22%）のキシレン中の44%は直口25部を2部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランと混合し、73部のキシレンで溶解した。

14部の得られる直口成物を81部の直口炭化ポリジオルガノシロキサン組成物及び25部のメチルイソアミルケトン溶媒と混合した。直口炭化ポリジオルガノシロキサン組成物はケトイミノキシシラン固化剤と用いられるα、ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを含んでいた。

得られるプライマー組成物をネオブレンゴム芯材、及びエボキシ樹脂、ポリウレタン、ビニル樹脂及びアルキド口止めペイントをコートした芯材、及びロジン、炭化ビニルコポリマー及び炭化口をベースとする古い防護ペイントの直口物を有する芯材に分布した。すべてにおいて、プライマー組成物のコーティングは、RTV組成物の良好な接着を有するプライマー組成物の直口約10分位にケトイミノキシシラン固化剤及び非反応性ポリ（メチルフェニルシロキサン）オイルを含むα、ω-ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとするRTVシリコーンゴム防護組成物でオーバーコートし、そして良好な接着後24時間後でRTV組成物でオーバーコートしてよい。

オーバーコートされた材料を海水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防護コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に18ヶ月浸漬後も強いままであった。

例3

29.7部の口料及び充填剤（パライト、二段化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック炭化法）並びに0.1部のジブチル亜クラウレート炭化法を6.7部の非反応性メチル直口ポリジメチルシロキサン

うな古い防護ペイントの直口物を有していた。これらのサンプルを1.6～4.8時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を海水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防護コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に6ヶ月浸漬後も強いままであった。

特表平5-505845(7)

要約書

室温加硫性シリコーンゴムコーティングの接着を促進するため
基材に塗布されるプライマー組成物は、(A)アミノシラン材料、
(B)塩素化ポリオレフィン及び(C)室温硬化性ポリジオルガノ
シロキサンを含む。アミノシラン材料(A)は1級アミン官能性シ
ラン又は1級アミン官能性シランとエボキシ官能性シランもしくは
 α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンオイルとの反応生成
物である。

国際検査報告書 International Application No. PCT/GB 91/00454		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER of patent documents quoted above, before this Application in International Patent Classification CPC or in both Patent Classification and IPC		
Int.Cl. 5 C09D183/00		
II. FIELDS SEARCHED		
International System International Search Report Classification System Classification System		
Int.Cl. 5	C09J : C09J : WPI, WIPO, JAPS	
Classification quoted other than International Classification in the Claims and References are included in the Fields Searched		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Country	Class or Sub-class, name, date, reference, of the relevant document	Document to Cite No./
Y.P	FR-A-2636956 (DIONE-FOULERC) 20 March 1990 see page 8, lines 12 - 19 see page 9, line 20; claim 1	1, 4-7, 9-12, 16-18
Y	EP-A-287085 (WACKER) 19 October 1988 see claim 1	1, 4-7, 9-12, 16-18
A	Overview, see esp. EP-01221 Questel Telesystems (VPT) (L) Document Publ.(Loc., Ljubljana) 8/P57200456 (8/12) 2 Future Cable "abstract"	1
A	EP-A-260681 (AUDIMONT) 23 March 1988 see claims 1, 4	1
* Special categories of cited documents: <input checked="" type="checkbox"/> document referring to general state of the art which is not considered by the examining authority <input checked="" type="checkbox"/> document which has been published or is to be published within one year from the filing date of the application <input checked="" type="checkbox"/> document which has been published or is to be published within six months from the filing date of the application <input checked="" type="checkbox"/> document relating to an event disclosed, e.g. exhibition or other event <input checked="" type="checkbox"/> document published later than the international filing date but less than one year after the priority date claimed <input checked="" type="checkbox"/> computer output of an on-line patent database 		
IV. CERTIFICATE		
Date of the final completion of the International Search Report 19 JUNE 1991		Date of mailing of the International Search Report 23.07.91
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Designation of Authorized Officer LENTZ J.C. CL

国際検査報告書

PCT/GB 91/00454

SA 45884

This notice lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report.
The numbers are as recorded in the European Patent Office EPO file as
The European Patent Office is in no way liable for their pertinency unless the novelty given for the purpose of information. 19/06/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2636956	30-03-90	FR-A- 2637903 FR-A- 2637904	20-04-90 20-04-90
EP-A-287085	19-10-88	DE-A- 3713125 JP-A- 63278978 US-A- 4833187	01-11-88 16-11-88 23-05-89
EP-A-260681	23-03-88	AU-B- 597105 JP-A- 63125578 US-A- 4804701	24-03-88 28-05-88 14-02-89

For more details about this notice, see Official Journal of the European Patent Office, Vol. 23/93

第1頁の続き

②発明者

ウインター, マイケル ジヨン

イギリス国, タイン アンド ウエア, ニューキヤツスルーアポン
ータイン エヌイー2 1ティーエヌ, ジェスモンド, エイケンサ
イド テラス 27, フラット 4